

(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 779 280 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.06.1997 Patentblatt 1997/25

(51) Int. Cl. 6: C07D 251/24

(21) Anmeldenummer: 96810845.6

(22) Anmeldetag: 03.12.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL

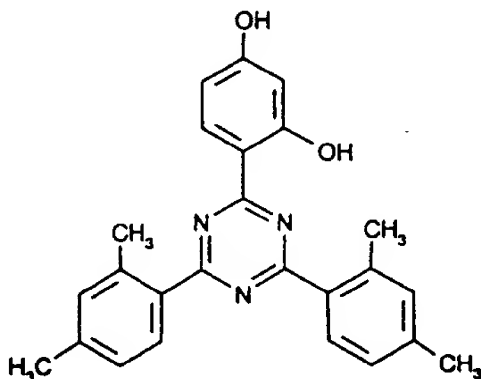
(30) Priorität: 14.12.1995 CH 3541/95

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:
• Orban, Ivan
4052 Basel (CH)
• Holer, Martin
4312 Magden (CH)
• Kaufmann, André
4432 Lampenberg (CH)

(54) Verfahren zur Herstellung von
2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin

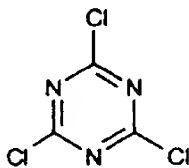
(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin der Formel I



(I),

dadurch gekennzeichnet, daß man

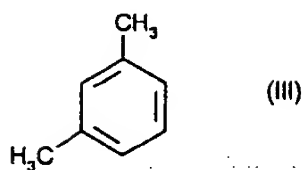
a) Cyanurchlorid der Formel II



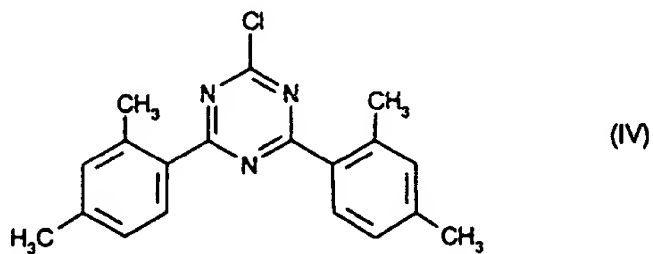
(II)

bei einer Temperatur von 0 bis 110°C in Gegenwart einer Lewis-Säure bei einem Verhältnis von 2,3 bis 3,0 Mol Lewis-Säure pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid in Anwesenheit mindestens eines inerten chlorierten aromatischen Lösungsmittels mit 1,3-Xylol der Formel III

EP 0 779 280 A1



bei einem Verhältnis von 2,1 bis 2,5 Mol Verbindung der Formel III pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid unter Zugabe von Verbindung der Formel III in einem Zeitraum von 5 bis 30 Stunden zur Verbindung der Formel IV



umsetzt und anschließend

b) ohne Isolierung der erhaltenen Verbindung der Formel IV diese mit Resorcin bei einem Verhältnis von 0,5 bis 1,0 Mol Resorcin pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid bei einer Temperatur von 0 bis 100°C zur Verbindung der Formel I umsetzt.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues, vereinfachtes und damit wirtschaftlicheres Verfahren zur Herstellung von 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin aus Cyanurchlorid.

Die Umsetzung von Cyanurchlorid mit 1,3-Xylol unter Friedel-Crafts-Bedingungen zu 2-Chloro-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin ist bekannt, z. B. aus der DE-A-1 169 947 und Helv. Chim. Acta 55, 1589 (1972). Das Produkt kann aber auch mit einem entsprechenden Grignard-Reagenz erhalten werden, wie z. B. beschrieben in Helv. Chim. Acta 33, 1365 (1950) und US-A-4 092 466.

Die weitere Umsetzung des zuvor durch Umkristallisation gereinigten 2-Chloro-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazins mit Resorcin ist beschrieben in US-A-3 244 708.

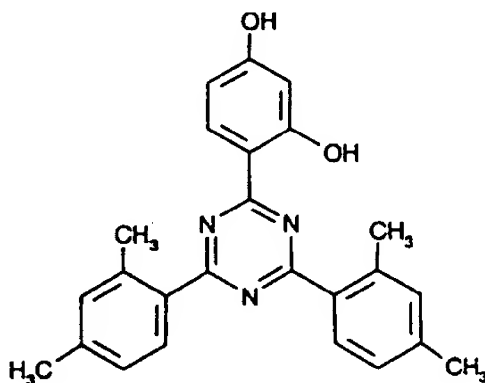
Die direkte Umsetzung von Cyanurchlorid mit zwei Äquivalenten 1,3-Xylol hat jedoch den Nachteil, dass mono- und tris-substituierte Produkte mitentstehen. Vor allem das Mono-Xylyl-Derivat ist unerwünscht, da es bei der Folge-
stufe mit Resorcin zur entsprechenden Bis-Resorcinol-Verbindung führt. Letztere kann beim Einsatz der aus der Verbindung der Formel I hergestellten UV-Absorber in verschiedenen Polymersubstraten, z. B. in bestimmten Lacken, zu Vergilbungen führen. Die Bildung dieser Bis-Resorcinol-Verbindung wurde früher über den Umweg des Dichlor-alkoxy-s-triazins ausgeschlossen [Helv. Chim. Acta 55, 1575 (1972)].

Es wurde nun gefunden, dass 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit 1,3-Xylol in Gegenwart einer Lewis-Säure und eines inerten chlorierten aromatischen Lösungsmittels ohne Isolierung der Chlor-s-triazin-Zwischenstufe durch anschliessende Umsetzung mit Resorcin im sogenannten Eintopf-Verfahren hergestellt werden kann; dabei entsteht im ersten Reaktionsschritt überraschenderweise ohne Erhöhung des Tris-Anteils praktisch keine monoaryl-substituierte Dichlor-s-Triazin-Verbindung.

Weiterhin konnte durch die Reaktionsführung eine unkontrollierte Exothermie, welche beim gleichzeitigen Vorliegen der Edukte und des Katalysators [siehe dazu DE-A-1 169 947 bzw. BP 884 802] auftreten kann und das damit verbundene Sicherheitsrisiko ausgeschlossen werden.

Als Lösungsmittel wird weder die Verbindung mit der Formel III selbst noch Schwefelkohlenstoff [Helv. Chim. Acta 55, 1589 (1972)] verwendet, und das Reaktionsgemisch wird auch nicht fest, wie es in der DE-A-1 169 947 beschrieben ist.

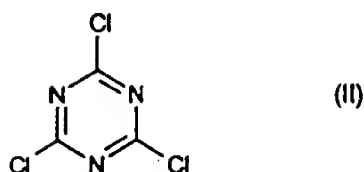
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin der Formel I



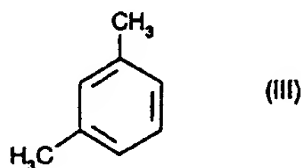
(I).

dadurch gekennzeichnet, daß man

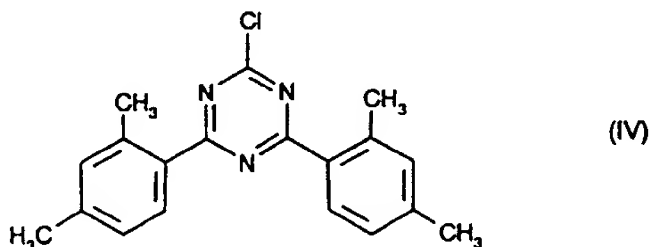
a) Cyanurchlorid der Formel II



10 bei einer Temperatur von 0 bis 110°C in Gegenwart einer Lewis-Säure bei einem Verhältnis von 2,3 bis 3,0 Mol Lewis-Säure pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid in Anwesenheit mindestens eines inerten chlorierten aromatischen Lösungsmittels mit 1,3-Xylol der Formel III



25 bei einem Verhältnis von 2,1 bis 2,5 Mol Verbindung der Formel III pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid unter Zugabe von Verbindung der Formel III in einem Zeitraum von 5 bis 30 Stunden zur Verbindung der Formel I



40 umgesetzt und anschliessend

b) ohne Isolierung der erhaltenen Verbindung der Formel IV diese mit Resorcin bei einem Verhältnis von 0,5 bis 1,0 Mol Resorcin pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid bei einer Temperatur von 0 bis 100°C zur Verbindung der Formel I umsetzt.

45 Die Reaktionsführung im Verfahrensschritt a) geschieht bevorzugt so, dass man die Verbindung der Formel III in 2 Portionen zugibt. Zweckmässigerweise werden zunächst 0,5 bis 1,1 Mol und anschliessend 2,0 bis 1,0 Mol der Verbindung mit der Formel III zugegeben. Die Zugabe der ersten Portion erfolgt bei 60 bis 110°C, insbesondere 75 bis 95°C, jene der zweiten bei 20 bis 50°C, insbesondere 30 bis 40°C. Besonders zweckmässig werden zunächst 0,5 bis 1,1 Mol der Verbindung mit der Formel III bei 60 bis 110°C zur Verbindung mit der Formel II in einem Zeitraum von 2 bis 12 Stunden hinzugegeben, während die zweite Portion der Verbindung mit der Formel III 2,0 bis 1,0 Mol beträgt und bei 20 bis 50°C in einem Zeitraum von 5 bis 15 Stunden zudosiert wird. Die Abkühlphase zwischen den beiden Temperaturbereichen hat dabei eine Zeitdauer von ≤ 3 Stunden, beispielsweise 0,1 bis 3 Stunden, insbesondere 0,5 bis 2,5 Stunden.

50 Besonders bevorzugt wird die Reaktionsführung im Verfahrensschritt a) so ausgeführt, dass die Zugabe von 0,85 bis 1,0 Mol der Verbindung mit der Formel III innerhalb von 3,5 bis 4,5 Stunden bei 83 bis 87°C erfolgt, anschliessend während 1,4 bis 1,6 Stunden auf 33 bis 37°C abgekühlt wird, worauf die Zugabe von 1,45 bis 1,3 Mol der Verbindung mit der Formel III innerhalb von 5,5 bis 6,5 Stunden im Temperaturbereich von 33 bis 37°C erfolgt.

55 In der Reaktionsstufe a) wird ein aromatisches Lösungsmittel oder ein Gemisch eingesetzt. Beispiele hierfür sind

Mono-, Di- oder Trichlorbenzol oder Mischungen davon, insbesondere Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, z. B. 1,2-Dichlorbenzol.

In der zweiten Reaktionsstufe b) kann ein von der ersten Reaktionsstufe a) verschiedenes Lösungsmittel verwendet werden.

5 Als Lösungsmittel kommen beispielsweise in Betracht: Nitrobenzol, Anisol, Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol oder Mischungen dieser untereinander.

Wird in der zweiten Reaktionsstufe b) ein anderes Lösungsmittel verwendet, so kann das erste Lösungsmittel partiell oder ganz z. B. durch Abdestillieren entfernt werden.

10 Bevorzugt wird jedoch auch in Reaktionsstufe b) ein chloriertes aromatisches Lösungsmittel eingesetzt, insbesondere das gleiche wie in Reaktionsstufe a).

In Reaktionsstufe a) wird als Lewis-Säure in der dem Fachmann als Friedel-Crafts-Reaktion bekannten Umsetzung vorzugsweise Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid verwendet, wobei ersteres besonders zu bevorzugen ist. Die genannten Lewis-Säuren sind zweckmässig im wesentlichen wasserfrei.

Die Lewis-Säure wird bevorzugt in einem Verhältnis von 2,4 bis 2,6 Mol pro Mol Cyanurchlorid eingesetzt.

15 Der Verfahrensschritt b) kann sich zweckmässigerweise ohne Isolierung des im ersten Verfahrensschritt a) entstandenen Produktes mit der Formel IV direkt anschliessen, d. h. eine Aufarbeitung ist bei den hier genannten Reaktionsbedingungen nicht notwendig, da im Verfahrensschritt a) praktisch keine Mono-Xylyl-Verbindung entsteht. Der relativ hohe prozentuale Anteil der Tris-Xylyl-Verbindung stört den weiteren Reaktionsverlauf nicht, da diese Verbindung bei der Isolierung des gewünschten Produktes in Lösung bleibt und sich daher im Filtrat wiederfindet.

20 Im Verfahrensschritt b) werden bevorzugt 0,7 bis 0,8 Mol Resorcin pro Mol Cyanurchlorid eingesetzt und die Temperatur wird während der Reaktion zweckmässig kontinuierlich von 35 auf 80°C erhöht.

Die Isolierung des Endproduktes kann nach an sich üblichen Verfahren erfolgen. Zweckmässig wird zunächst die Lewis-Säure hydrolysiert.

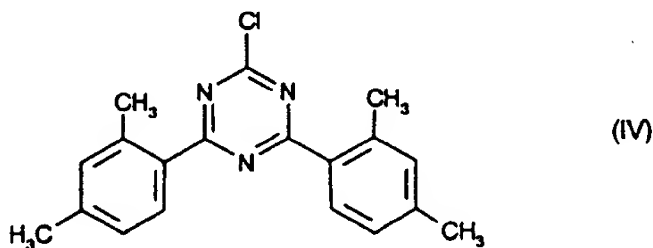
25 Wird beispielsweise ein chloriertes aromatisches Lösungsmittel verwendet, kann durch langsame Zugabe eines apolaren Lösungsmittels und Animpfen die Verbindung der Formel I als kristalline Verbindung erhalten werden.

Zweckmässigerweise wird die Temperatur während der Kristallisation gesenkt und das erhaltene Produkt vorzugsweise mit einer Nutsche isoliert.

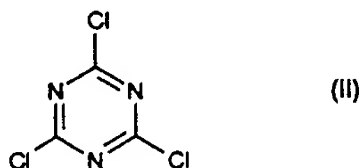
Das vom Lösungsmittel abgetrennte Produkt wird zweckmässigerweise auf der Nutsche gewaschen und anschliessend getrocknet, wobei das Trocknen vorzugsweise im Vakuum bei 65 bis 70°C erfolgt.

30 Die Verbindung der Formel I zeichnet sich selbst bereits durch ihre lichtstabilisierende Wirkung in organischen Materialien aus; sie lässt sich darüberhinaus vorteilhaft durch Substitution des Wasserstoffs der p-ständigen Hydroxy-Funktion zur Herstellung von Verbindungen wie 2-(2-Hydroxy-4-alkoxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazinen einsetzen, die als Lichtstabilisatoren für organisches Material, insbesondere synthetische Polymere, bekannt sind. Beispiele für diese Verwendungen von Verbindungen ähnlich der Formel I finden sich beispielsweise in der US-A-3 268 474.

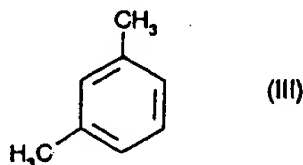
35 Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des im vorstehend beschriebenen Verfahren auftretenden Zwischenproduktes der Formel IV



50 dadurch gekennzeichnet, dass man Cyanurchlorid der Formel II



bei einer Temperatur von 0 bis 110°C in Gegenwart einer Lewis-Säure bei einem Verhältnis von 2,3 bis 3,0 Mol Lewis-Säure pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid in Anwesenheit mindestens eines inerten chlorierten aromatischen Lösungsmittels mit 1,3-Xylol der Formel III



bei einem Verhältnis von 2,1 bis 2,5 Mol Verbindung der Formel III pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid unter Zugabe von Verbindung der Formel III in einem Zeitraum von 5 bis 30 Stunden zur Verbindung der Formel IV umgesetzt und die erhaltene Verbindung der Formel IV isoliert.

Die Verfahrensmassnahmen und die bevorzugten Verfahrensausgestaltungen entsprechen denen der vorstehend für die Reaktionsstufe a) des erfindungsgemässen Eintopfverfahrens beschriebenen. Die Isolierung der Verbindung der Formel IV erfolgt nach dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. Destillation des Lösungsmittels, Kristallisation durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels u.s.w.

Das nachfolgende Beispiel illustriert das erfindungsgemässe Verfahren weiter. Alle Angaben in Prozenten beziehen sich auf das Gewicht, soweit nichts anderes angegeben ist.

Beispiel: Herstellung von 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin

Verfahrensschritt a)

Zu 110,7 g (0,60 Mol) Cyanurchlorid, gelöst in 360 g 1,2-Dichlorbenzol, werden unter Rühren (ca. 200 UpM) 200 g (1,50 Mol) Aluminiumchlorid gegeben. Anschliessend wird die gut rührbare Suspension innerhalb von 30 Minuten auf 84 bis 86°C erwärmt und bei dieser Temperatur 15 Minuten lang gehalten. Bei ca. 200 UpM werden 67,9 ml (58,6 g, 0,55 Mol) m-Xylol während 4 Stunden bei 84 bis 86°C zudosiert (exotherme Reaktion!), anschliessend wird die Suspension innerhalb von 1,5 Stunden möglichst gleichmässig auf 34 bis 36°C abgekühlt.

Die Zugabe von weiteren 101,8 ml (87,95 g, 0,83 Mol) m-Xylol erfolgt bei 34 bis 36°C (exotherme Reaktion!) in einem Zeitraum von 6 Stunden. Kurz vor Zulaufende wird wenig HCl-Gas frei, das mittels NaOH (40%-ig) neutralisiert wird. Nach beendeter Xylol-Dosierung wird das gut rührbare dunkelbraune Reaktionsgemisch noch 15 Minuten bei 34 bis 36°C weitergerührt.

Verfahrensschritt b)

Zu der obigen Reaktionslösung werden 9,9 g (0,09 Mol) Resorcin innerhalb 1 Stunde zudosiert, die Temperatur beträgt weiterhin 34 bis 36°C. Die nächsten 9,9 g Resorcin werden ebenfalls innerhalb 1 Stunde hinzugegeben, währenddessen wird die Temperatur von 35 auf 48°C erhöht. Es werden bei 48°C innerhalb 3 Stunden weitere 29,7 g Resorcin (0,45 Mol) hinzugegeben.

Anschliessend wird das Reaktionsgemisch im Zeitraum von 3 Stunden auf 79 bis 81°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 1 Stunde lang weitergerührt. Das über die gesamte Reaktionsdauer freiwerdende HCl-Gas wird mittels 40%iger Natronlauge neutralisiert.

Zur Aufarbeitung wird die obige warme Reaktionslösung zu einer bei 300 bis 350 UpM gerührten Lösung von 750 g Wasser und 750 g Methylisobutylketon oder Methyläthylketon, die sich bei Raumtemperatur befindet, innerhalb von 10 bis 15 Minuten gegeben. Bei 68 bis 70°C wird 10 Minuten lang ausgerührt. Nach der Phasentrennung wird die untere (wässrige) Phase abgetrennt und die obere organische Phase mit 375 g 3%iger Salzsäure versetzt. Es wird nochmals bei 68 bis 70°C 10 Minuten lang gerührt und nach erfolgter Phasentrennung die untere (wässrige) Phase entfernt.

Aus der organischen Phase werden bei Temperaturen von ca. 104 bis 130°C und anfänglichem Normaldruck bis 150 - 155 mbar am Schluss die Lösungsmittel entfernt. Zum Destillationsrückstand gibt man 400 g 1,2-Dichlorbenzol so hinzu, dass die Temperatur nicht unter 120°C sinkt. Anschliessend werden 580 g Heptan-Isomerengemisch innerhalb 1 Stunde so zudosiert, dass immer ein deutlicher Rückfluss herrscht. Nachdem ca. 200 g Heptan zugegeben sind, wird die Lösung laufend geimpft [1 g 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin in 20 g Heptan]. Nachdem etwa 50 % des Heptans zudosiert worden sind, beginnt das Produkt langsam in feinen Nadeln zu kristalli-

sieren. Nach beendeter Heptan-Zugabe wird die dickflüssige, aber gut rührbare Suspension noch 1 Stunde am Rückfluss (110 bis 112°C) gehalten.

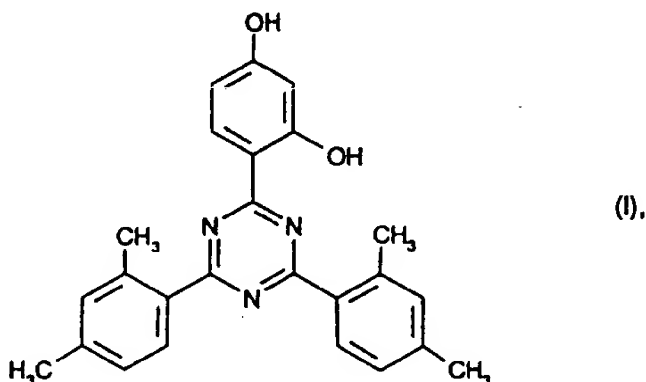
Nachdem man die Suspension auf 20 bis 22°C abgekühlt hat, wird diese abgenutscht und das Nutschgut zuerst mit 500 g 1,2-Dichlorbenzol/Heptan (1:1) und anschliessend mit 400 g Methanol gewaschen.

Das feuchte Nutschgut (ca. 300 g) wird im Vakuum bei 65 bis 70°C getrocknet.

Ausbeute: 146,5 g [ca. 98,5% (LC)] \Rightarrow 144,3 g [100 %] = 60,5 % der Theorie, bezogen auf Cyanurchlorid

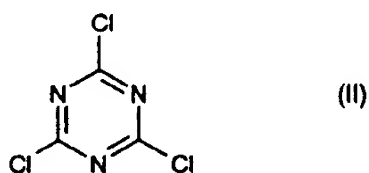
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin der Formel I

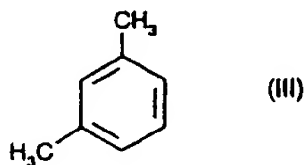


dadurch gekennzeichnet, daß man

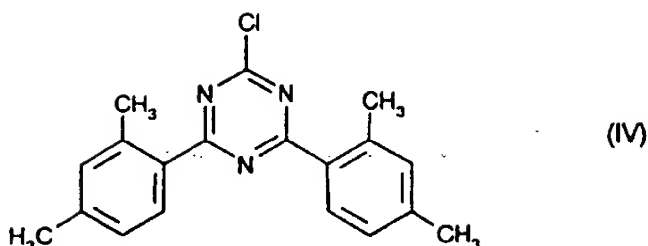
a) Cyanurchlorid der Formel II



bei einer Temperatur von 0 bis 110°C in Gegenwart einer Lewis-Säure bei einem Verhältnis von 2,3 bis 3,0 Mol Lewis-Säure pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid in Anwesenheit mindestens eines inerten chlorierten aromatischen Lösungsmittels mit 1,3-Xylol der Formel III



bei einem Verhältnis von 2,1 bis 2,5 Mol Verbindung der Formel III pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid unter Zugabe von Verbindung der Formel III in einem Zeitraum von 5 bis 30 Stunden zur Verbindung der Formel IV

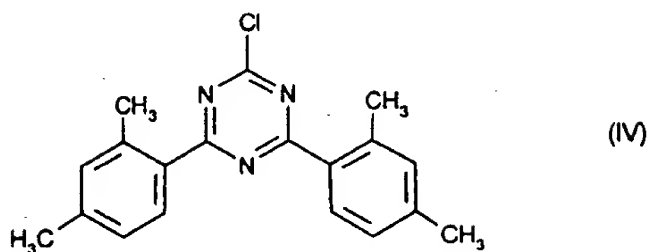


15 umsetzt und anschliessend

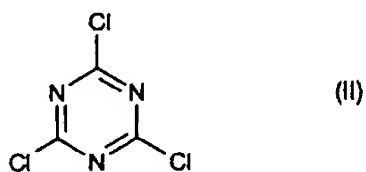
b) ohne Isolierung der erhaltenen Verbindung der Formel IV diese mit Resorcin bei einem Verhältnis von 0,5 bis 1,0 Mol Resorcin pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid bei einer Temperatur von 0 bis 100°C zur Verbindung der Formel I umsetzt.

- 20 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin in Verfahrensschritt a) die Verbindung der Formel III in 2 Portionen zugegeben wird.
3. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin zunächst 0,5 bis 1,1 Mol und anschliessend 2,0 bis 1,0 Mol der Verbindung mit der Formel III zugegeben werden.
- 25 4. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin die Zugabe der ersten Portion bei 60 bis 110°C, jene der zweiten bei 20 bis 50°C erfolgt.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin in Verfahrensschritt a) die Zugabe von 0,5 bis 1,1 Mol der Verbindung mit der Formel III innerhalb von 2 bis 12 Stunden bei 60 bis 110°C erfolgt, anschliessend innerhalb von 0 bis 3 Stunden auf 20 bis 50°C abgekühlt wird, worauf die Zugabe von 2,0 bis 1,0 Mol der Verbindung mit der Formel III innerhalb von 5 bis 15 Stunden im Temperaturbereich von 20 bis 50°C erfolgt.
- 30 6. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin in Verfahrensschritt a) die Zugabe von 0,85 bis 1,0 Mol der Verbindung mit der Formel III innerhalb von 3,5 bis 4,5 Stunden bei 83 bis 87°C erfolgt, anschliessend während 1,4 bis 1,6 Stunden auf 33 bis 37°C abgekühlt wird, worauf die Zugabe von 1,45 bis 1,3 Mol der Verbindung mit der Formel III innerhalb von 5,5 bis 6,5 Stunden im Temperaturbereich von 33 bis 37°C erfolgt.
- 35 7. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin in den Verfahrensschritten a) und b) das gleiche chlorierte aromatische Lösungsmittel eingesetzt wird.
- 40 8. Verfahren gemäss Anspruch 7, worin in den Verfahrensschritten a) und b) Chlorbenzol oder Dichlorbenzol eingesetzt wird.
- 45 9. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin in Verfahrensschritt a) die Lewis-Säure in einem Verhältnis von 2,4 bis 2,6 Mol pro Mol Cyanurchlorid eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäss Anspruch 9, worin die Lewis-Säure Aluminiumtrichlorid oder Aluminiumtribromid ist.
- 50 11. Verfahren gemäss Anspruch 10, worin die Lewis-Säure Aluminiumtrichlorid ist.
12. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin in Verfahrensschritt b) 0,7 bis 0,8 Mol Resorcin pro Mol Cyanurchlorid eingesetzt werden.
- 55 13. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Temperatur in Verfahrensschritt b) 35 bis 80°C beträgt.
14. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 13 hergestellten Verbindung als UV-Absorber oder als Ausgangsprodukt für die Herstellung von UV-Absorbem.

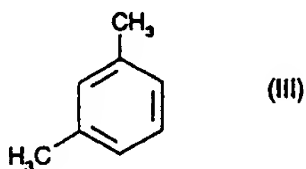
15. Verfahren zur Herstellung von Verbindung der Formel IV



15 dadurch gekennzeichnet, dass man Cyanurchlorid der Formel II



30 bei einer Temperatur von 0 bis 110°C in Gegenwart einer Lewis-Säure bei einem Verhältnis von 2,3 bis 3,0 Mol Lewis-Säure pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid in Anwesenheit mindestens eines inerten chlorierten aromatischen Lösungsmittels mit 1,3-Xylol der Formel III



40 bei einem Verhältnis von 2,1 bis 2,5 Mol Verbindung der Formel III pro Mol eingesetztem Cyanurchlorid unter Zugabe von Verbindung der Formel III in einem Zeitraum von 5 bis 30 Stunden zur Verbindung der Formel IV umgesetzt und die erhaltene Verbindung der Formel IV isoliert.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0845

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	US 3 244 708 A (DUENNENBERGER ET AL.)	1-13, 15	C07D251/24
X	* Spalte 3-4; Beispiel 16 *	14	
Y	US 3 268 474 A (HARDY ET AL.)	1-15	
	* siehe Spalte 1-2; Spalte 3, Zeile 28-40 *		
Y, D	DE 11 69 947 A (CIBA)	1-15	
	* das ganze Dokument *		
Y, D	HELVETICA CHIMICA ACTA, Bd. 55, Nr. 5, 1972, Seiten 1566-1595, XP000651570 H. BRUNETTI; C.E. LÜTHI: "Die Synthese von asymmetrisch substituierten o-Hydroxyphenyl-s-triazinen"	1-15	
	* Siehe Seite 1573-1574, 1594 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 24. März 1997	Prüfer Lauro, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (01.92) (P4/C03)